

PAT-NO: JP401249752A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01249752 A /

TITLE: PRODUCTION OF
BIS (TRIFLUOROACTYL) PEROXIDE

PUBN-DATE: October 5, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SAWADA, HIDEO

NAKAYAMA, MASAHARU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON OIL & FATS CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP63074740

APPL-DATE: March 30, 1988

INT-CL (IPC): C07C179/16, C07C178/00

US-CL-CURRENT: 568/560

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a compound useful as a trifluoromethylating agent in a short time safely and in high yield, by reacting trifluoroacetic anhydride with hydrogen peroxide in the presence of sodium carbonate and/or potassium carbonate.

CONSTITUTION: Trifluoroacetic anhydride is reacted with hydrogen peroxide in the presence of sodium carbonate and/or potassium carbonate in the molar ratio of 1:0.05~2.0:0.05~3.0 at -20-0°C for

20-60minutes to give the
aimed substance. This compound is useful as a
trifluoromethylating agent of
trifluoromethylating compounds suitable as synthetic
intermediates for
polymerization initiator, drug, agricultural chemical, etc.
Since a specific
production device is not required in production, this
method is also
industrially effective.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平1-249752

⑤ Int.Cl.⁴C 07 C 179/16
178/00

識別記号

庁内整理番号

8018-4H

③ 公開 平成1年(1989)10月5日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

④ 発明の名称 ビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシドの製造法

⑥ 特 願 昭63-74740

⑦ 出 願 昭63(1988)3月30日

⑧ 発 明 者 沢 田 英 夫 茨城県つくば市梅園2-24-5

⑨ 発 明 者 中 山 雅 陽 茨城県つくば市梅園2-15-5

⑩ 出 願 人 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

⑪ 代 理 人 弁理士 酒 井 一 外2名

明 細 書

1. 発明の名称 ビス(トリフルオロアセチル)
ペルオキシドの製造法

2. 特許請求の範囲

無水トリフルオロ酢酸と過酸化水素とを炭素ナトリウム及び/又は炭酸カリウムの存在下において反応させることを特徴とするビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシドの製造法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は工業的に安全かつ高収率でビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシドを製造する方法に関する。

<従来の技術及びその欠点>

従来、ビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシドの製造法としては、例えばトリフルオロアセチルクロリドと過酸化水素と水酸化ナトリウムとを反応させる方法が知られている(ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー、第108巻、3132頁、1986年)。またト

リフルオロアセチルクロリドを用いる方法以外に無水トリフルオロ酢酸と過酸化ナトリウムとを反応させる方法(ジャーナル・オブ・フルオライン・ケシストリー、第5巻、245頁、1975年)又は無水トリフルオロ酢酸と過酸化バリウムとを反応させる方法(米国特許、第2580359号、1951年)等がそれぞれ知られている。

しかしながら、前記トリフルオロアセチルクロリドを用いた製造方法では、トリフルオロアセチルクロリドが常圧において沸点-18℃の気体であるため、取扱いが困難であり、さらに特殊な製造装置を必要とするので、工業的に有効な製造方法が得られないという欠点がある。また、無水トリフルオロ酢酸と過酸化ナトリウム又は過酸化バリウムとを反応させる方法では、過酸化ナトリウム又は過酸化水素バリウムが結晶物であるため工業的に使用することが難しく、しかも目的とするビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシドの収率が非常に低いという欠点がある。

<発明が解決しようとする課題>

本発明の目的は、短時間にて安全に、しかも高収率にてビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシドを得ることができる、工業的にも優れたビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシドの製造法を提供することである。

<課題を解決するための手段>

本発明によれば、無水トリフルオロ酢酸と過酸化水素とを炭酸ナトリウム及び/又は炭酸カリウムの存在下において反応させることを特徴とするビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシドの製造法が提供される。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の製造法では、炭酸ナトリウム及び/又は炭酸カリウムの存在下において、無水トリフルオロ酢酸と過酸化水素とを反応させることを特徴とする。

本発明において、ビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシドを製造する際の無水トリフルオロ酢酸と過酸化水素と炭酸ナトリウム及び/又は炭酸カリウムとの仕込みモル比は、1:0.05~

2.0:0.05~3.0であることが好ましく、特に1:0.1~1.0:0.1~2.0の範囲であることが望ましい。前記無水トリフルオロ酢酸に対する前記過酸化水素と前記炭酸ナトリウム及び/又は炭酸カリウムとの仕込みモル比が2.0及び3.0を超える場合には、生成物であるビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシドの収率が低下するので好ましくない。また前記仕込みモル比が各々0.05未満では、反応時間が長くなり、しかも生成物の収率も低下するので好ましくない。更に前記炭酸ナトリウム及び/又は炭酸カリウムは、水に溶解しアルカリ溶液として用いることが望ましく、水溶液中の炭酸ナトリウム及び/又は炭酸カリウムの濃度は1~20重量%、特に好ましくは5~15重量%の範囲であることが望ましい。この際前記濃度が20重量%を超える場合は、生成物の収率が低下するので好ましくなく、1重量%未満では反応効率が著しく低下し工業的に不向きとなるため好ましくない。

本発明において無水トリフルオロ酢酸と過酸化

水素とを反応させるには、炭酸ナトリウム及び/又は炭酸カリウムの存在下、好ましくは例えば1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン等のフッ素及び/又は塩素を含む脂肪族系の溶媒と共に反応させることが望ましく、この際の反応温度は-20~0℃の範囲であることが好ましい。

-20℃未満では反応速度が著しく低下して、工業的に不利であり、10℃を超えると副反応が多くなり好ましくない。また熟成を含む反応時間は20~60分の範囲で行うことが望ましい。また、必要ならば公知の精製法により生成物であるビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシドを精製することができる。

<発明の効果>

本発明の製造法では、短時間にて安全に、しかも高収率にて、ビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシドを製造することができ、且つ製造時に特殊な製造装置を必要としないので、工業的にも有用なビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシドの製造法を提供することができる。

また本発明の製造法により得られたビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシドは、重合開始剤、医薬又は農薬等の合成中間体として有用なトリフルオロメチル化合物のトリフルオロメチル化剤として利用することができる。

<実施例>

以下本発明を、実施例、比較例及び参考例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

攪拌装置、温度計及び滴下ロートを備えた300mlの4つ口フラスコに、炭酸ナトリウム8.06g(0.076モル)、食塩4.35g及び水72.5gを添加し溶解した。次いで攪拌下、1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン150gを添加後、約-5℃まで冷却し、50%過酸化水素水8.61g(0.129モル)を添加した。次に約-5℃に冷却した無水トリフルオロ酢酸20.0g(0.095モル)と1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン30gとの混合

液を温度範囲 $-5 \sim -2$ にて5分間にわたり滴下した。滴下終了後 $-5 \sim 0$ ℃の範囲で30分間熟成を行ない、有機層を分離後、100mlの水で2回洗浄を行なった。その結果、収量182.5g、収率92%(以下、収率は無水トリフルオロ酢酸に対する理論モル収率である。)で目的とするビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシドが得られた。

実施例2

炭酸ナトリウムを炭酸カリウムに代えた以外は、実施例1と同様に反応を行った。その結果、収量180.5g、収率89%で目的とするビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシドが得られた。

実施例3

炭酸ナトリウムの水溶液濃度を実施例1の10%(水72.50g)から5%(水153.14g)に代えた以外は実施例1と同様に反応を行った。その結果、収量178.0g、収率85%で目的とするビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシドが得られた。

の水で洗浄を行ない、硫酸マグネシウムで乾燥後、反応生成物をガスクロマトグラフィー、IR、MASS、NMRにより分析した結果、2-トリフルオロメチルチオフェンが収率98%で得られた。

以上のように本発明により製造されるビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシドはヘテロ芳香族及び芳香族化合物のトリフルオロメチル化剤として有効であることが判る。

特許出願人	日本油脂株式会社
代理人弁理士	酒 井 一
同	兼 坂 眞
同	兼 坂 繁

実施例4

無水トリフルオロ酢酸、過酸化水素及び炭酸ナトリウムの仕込みモル比を1:0.1:0.1から1:0.5:0.5に代えた以外は実施例1と同様に反応を行った。その結果、収量172.5g、収率73%で目的とするビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシドが得られた。

比較例1

過酸化水素及び炭酸ナトリウムの代わりに過酸化ナトリウムを用いた以外は実施例1と同様に反応を行なった。その結果目的とするビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシドは全く得られなかった。

参考例1

上記の実施例により得られたビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシド0.45g(2ミリモル)を含む1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン溶液30g中に、チオフェン0.34g(4ミリモル)を加え、窒素気流下、40℃にて3時間反応させた。反応終了後、反応物を30ml

手続補正書

(自発)

昭和 年 月 日
63.5.26

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和63年 特 許 願 第74740号

2. 発明の名称

ビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシド
の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(434) 日本油脂株式会社

4. 代理人

〒105 東京都港区虎ノ門1丁目1番20号
虎ノ門実業会館
(8151) 弁理士 酒 井 一
電話 (591)1516(代表)(ほか2名)

5. 補正の対象

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」の項
- (2) 明細書の「発明の詳細な説明」の項

6. 補正の内容

別紙のとおり

63.5.26

1. 本願明細書の「特許請求の範囲」の項を下記の通り補正致します。

『特許請求の範囲』

無水トリフルオロ酢酸と過酸化水素とを炭酸ナトリウム及び／又は炭酸カリウムの存在下において反応させることを特徴とするビス(トリフルオロアセチル)ペルオキシドの製造法。』

2. 明細書第2頁第16行の「過酸化水素バリウム」を『過酸化バリウム』と補正する。
3. 本願明細書第5頁第6行の「-20~0℃」を『-20~+10℃』と補正する。

以上